

⑫ 公開特許公報(A)

平2-261822

⑤ Int.Cl.⁵C 08 G 63/183
63/88

識別記号

NMZ
NLT

庁内整理番号

6904-4J
6904-4J

④ 公開 平成2年(1990)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

④ 発明の名称 光記録媒体およびその製造方法

⑦ 特 願 平1-83352

⑧ 出 願 平1(1989)3月31日

⑦ 発 明 者 統 山 浩 二 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑦ 発 明 者 橋 本 英 彦 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内⑦ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑦ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 基板上に記録層と保護層とを有する光記録媒体であって、

前記保護層が、Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiとNを含むことを特徴とする光記録媒体。

2) 前記保護層が、基板と記録層との間に設けられていることを特徴とする請求項第1項に記載の光記録媒体。

3) 前記保護層の光学定数である屈折率を n とし、消衰係数を k とした場合に、 $n \geq 2.0$ 、 $k \leq 0.1$ であることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4) 前記記録層が、記録層を構成する膜の膜面に対して垂直な方向に一軸磁気異方性を有する光磁

気記録層であることを特徴とする請求項第1項から第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

5) 基板上に形成された記録層の基板側もしくは反基板側に保護層を成膜して光記録媒体の保護層を製造する方法において、

Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiとの合金ターゲットをカソードとして用い、不活性ガスと N_2 の混合ガス中で反応性スパッタリングを行うことにより、前記基板上に保護層を成膜することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、保護層を有する光記録媒体に係り、さらに詳しくは、膜割れが発生せず記録膜の酸化および腐食を防ぐ性能に優れた保護層を有する光記録媒体およびその製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

現在知られている代表的な光記録媒体として、

次の三つのタイプの光記録媒体がある。第1のタイプの光記録媒体は、ビット形成タイプの光記録媒体であり、記録層に情報に対応してエネルギービームを照射して穴(ビット)を配列することにより、情報の記録および再生が可能になっている。第2のタイプの光記録媒体は、相変化タイプの光記録媒体であり、記録層の一部の材質を結晶状態から非晶質状態もしくはその逆に变化させて、その部分の光学定数を他の部分と変えることにより、情報の記録および再生が可能になっている。第3のタイプの光記録媒体は、光磁気記録媒体であり、膜面に垂直な方向に磁化されることが可能な記録膜の磁化方向を情報に対応して变化させることにより、情報の記録および再生が可能になっている。

いずれのタイプの光記録媒体にあっても、基板上に設けられた記録層の腐食等を防止する目的で、この記録層の基板側もしくは反基板側に保護層を形成することがある。保護層は、一般に紫外線硬化樹脂等をスピンコート法などによって成膜することにより形成されるが、保護層に記録層の光学

得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされ、膜割れが発生せず、記録膜の酸化および腐食を防止する性能等に優れた保護層を有する光記録媒体を提供することを目的とする。

発明の概要

本発明に係る光記録媒体は、基板上に記録層と保護層とを有する光記録媒体であって、

前記保護層が、Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiとNとを含むことを特徴としている。

本発明では前記保護層は、基板と記録層との間に積層されることが好ましいが、基板/記録層/保護層、または基板/保護層/記録層/保護層の順序で積層されていてもよい。また基板は透明であることが好ましい。また、保護層の光学定数である屈折率を n とし、消光係数を k とした場合に、

特性変化をエンハンスする効果をも持たせるために、透明誘電体膜で構成されることもある。

たとえば光磁気記録媒体に用いられる透明誘電体膜としては、特開昭81-22458号公報に示すように、窒化シリコン Si_3N_4 を主成分とし、Ti、Zr、Mo等の元素を第三成分として含む透明誘電体薄膜が知られている。

しかしながら、 Si_3N_4 から成る誘電体薄膜に、このように第三成分としての α 元素を含ませ、これを基板上に積層させ、保護層兼カー効果エンハンス膜として用いる場合には、この膜の膜割れが発生しやすくなると共に、保護膜の機能が低下する虞があった。

本発明者等は、光記録媒体の保護層について鋭意研究した結果、Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiとNとを少なくとも含む透明誘電体薄膜を保護層として用いた場合に、保護層の膜割れが発生せず、また記録膜の酸化および腐食を防止する性能に優れた保護層が

$n \geq 2.0$ 、 $k \leq 0.1$ であることが好ましい。このような光学定数を有する保護層は、エンハンス膜としての作用も有するからである。

前記保護層によって保護される記録層は、膜面に対して垂直な方向に一軸磁気異方性を有する光磁気記録層であっても良い。

また、本発明に係る光記録媒体の製造方法は、基板上に形成された記録層の基板側もしくは反基板側に保護層を成膜して光記録媒体の保護層を製造する方法において、

Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiとの合金ターゲットをカソードとして用い、不活性ガスと N_2 の混合ガス中で、反応性スパッタリングを行うことにより、前記基板上に保護層を成膜することを特徴としている。

このような本発明に係る光記録媒体およびその製造方法によれば、保護層中に、SiおよびN以外に、Ni、Pt、Pd、Cu、Tc、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なく

とも1種以上の元素も含有しているので、保護層の膜割れが発生せず、また記録膜の酸化および腐食を防止する性能に優れている。

また、このような保護層を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、合金ターゲットを使用することにより、窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない直流電源(DC)反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向上する。

発明の具体的説明

以下、本発明を図面に示す実施例を参照しつつ、具体的に説明する。

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の断面図、第2図は本発明の他の実施例に係る光記録媒体の断面図である。

本発明に係る光記録媒体1は、たとえば第1図に示すように、基板2上に保護層3と記録層4とがこの順で積層された構造を有している。記録層4の表面には第2図に示すように、反射膜5を積層させるようにしても良い。また、保護膜3は、

機材料等を使用できる。

また本発明では、記録層4の材質も特に限定されないが、記録層4が膜面に対して垂直な方向に一軸異方性を有する光磁気記録層である場合には、記録層4は、(i)3d遷移金属から選ばれる少なくとも1種と、(ii)耐腐食性金属と、(iii)希土類から選ばれる少なくとも1種の元素とからなっていることが好ましい。

(i)3d遷移金属としては、Fe、Co、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Znなどが用いられるが、このうちFeまたはCoあるいはこの両者であることが好ましい。

(ii)耐腐食性金属は、記録層4に含ませることによって、この光磁気記録層の耐酸化性を高めることができる。このような耐腐食性金属としては、Pt、Pd、Ti、Zr、Ta、Mo、Nbなどが用いられるが、このうちPt、Pd、Tiが好ましくとくにPtまたはPdあるいはこの両者であることが好ましい。

(iii)光磁気記録層としての記録層4は、上記

基板2と記録層4との間には設けなくて、記録層4の表面のみに積層させるようにして、光記録媒体を構成することようにしても良い。第1、2図に示す実施例は、基板2側からレーザ光等のエネルギービームが矢印A方向から入射し、逆方向に反射する光の光学特性変化を検出するタイプの光記録媒体を示す。この実施例では、基板2と記録層4との間に保護膜3が積層されていることから、この保護膜3は光の光学特性変化をエンハンスするエンハンス膜としても機能する。

本発明では、上記のような基板2の材質は特に限定されないが、透明基板であることが好ましく、具体的には、ガラスやアルミニウム等の無機材料の他に、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリカーボネートとポリスチレンのポリマーアロイ、米国特許第4614778号明細書に示されるような非晶質ポリオレフィン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エポキシ樹脂、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体等の有

(i)および(ii)に加えて、下記の群から選ばれる少なくとも1種の希土類元素を含んで構成されることが好ましい。

Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu

このうちGd、Tb、Dy、Ho、Nd、Sm、Prが好ましく用いられる。

記録層4が光磁気記録層以外の、たとえば相変化型記録層である場合には、記録層4は、たとえば、Teを主成分とした合金薄膜、Seを主成分とした合金薄膜、Te-Ge-Sb合金薄膜、In-Sb-Te合金薄膜等で構成される。

また本発明では、第2図に示すような反射膜5の材質も特に限定されないが、たとえば、熱伝導率が $2\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下好ましくは $1\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下であるような金属または合金から構成されていることが望ましい。

さらに好ましくは、反射膜5は、反射率が50%以上好ましくは70%以上であり、かつ熱伝導

率が $2 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下好ましくは $1 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下であるような金属または合金から構成されている。

具体的には、反射膜5は、熱伝導率が $2 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下のニッケル系合金、熱伝導率が $0.71 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるPt、熱伝導率が $0.76 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるPd、熱伝導率が $0.22 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるTi、または熱伝導率が $0.99 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるCo、熱伝導率が $0.23 \text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるZrあるいはこれらの合金が例示できる。

本発明では、このような光記録媒体1における記録層4を保護するための保護層3を、少なくともSi、Nおよび特定の第三成分M(Ni、Pt、Pd、Cu、Te、Ru、Rh、Ag、Ir、Auの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素)を含む薄膜で構成している。保護層3中のSi、MおよびNの含有原子数比は、式 $(\text{Si}_{1-x} \text{M}_x)_{1-y} \text{N}_y$ 中のx、yで表わした場合に、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、好ましくは

上に成膜するには、Siと特定の第三成分Mとの合金ターゲットを用い、不活性ガスと N_2 の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行う。反応性スパッタリングは、高周波印加型(RF)でも直流電圧印加型(DC)でも良いが、好ましくはDCを用いる。DC反応性スパッタリングは、RFに比べて、成膜速度が速く、成膜作業性に優れている。不活性ガスとしては、He、Ne、Ar、Krなどが用いられるが、好ましくはArが用いられる。

本発明では、SiおよびN以外に特定の第三成分Mを含有させるようにしているため、このDC反応性スパッタリングが可能になった。第三成分MとSiとの合金ターゲットを用いることにより、スパッタリング時のグロー放電が安定化するためと考えられる。

保護層を成膜するための反応性スパッタリング時におけるArなどの不活性ガスと N_2 の流量比は、 $9:1 \sim 0:10$ 、好ましくは $9:2 \sim 1:9$ 、特に好ましくは $7:3 \sim 2:8$ である。

$0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、好ましくは $0.2 \leq y \leq 4/7$ である。

このような範囲でSi、MおよびNを含ませることによって、保護層3の膜割れが発生し難くなると共に、記録膜、酸化および腐食を防止する性能が向上する。

本発明では、記録層4の膜厚は、 $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ であり、保護層3の膜厚は、 $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ である。

このような保護層3の光学定数は、屈折率をnとし、消衰係数をkとした場合に、 $n \geq 1.7$ 、 $k \leq 0.1$ であることが好ましい。このような光学定数を有する保護層3は、記録層4が光磁気記録層である場合に、カー効果エンハンス膜として作用するからである。同様に、記録層4が、光磁気記録層以外の、たとえば相変化型の記録層である場合にも、保護層3はエンハンス膜として機能することができるからである。

このような保護層3を基板2上または記録層4

発明の効果

このような本発明に係る光記録媒体およびその製造方法によれば、保護層中に、SiおよびN以外に特定の第三成分Mも含有しているため、保護層の膜割れが発生せず、記録膜の酸化および腐食を防止する性能が向上する。

また、このような保護層を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、合金ターゲットを用いることにより、第三成分Mを含まない窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない直流電源(DC)反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向上する。

【実施例】

以下、本発明をさらに具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1

SiとNiの合金ターゲット(Ni 10原子%)をカソードとして用い、Ar 20 SCCM、 N_2 20 SCCMの混合ガス雰囲気中(約 1.5×10^{-2} Torr)で、RF 500Wのパワーで反応性スパ

タリングを行い、非品質ポリオレフィンから成る基板上に、約1000Åの保護層を得た。保護層の屈折は、エリブソメータ（波長839nm）にて測定した。

保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。

これとは別にSiとNiの合金ターゲット（Ni 10原子%）をカソードとして用い、Ar 20 SCCM、N₂ 20 SCCMの混合ガス雰囲気中（約1.5mm Torr）で、RF 500Wのパワーで反応性スパッタリングを行い、非品質ポリオレフィンから成る基板上に、約1000Åの保護層（エンハンス層）を得、次にTb-Fe-Co合金ターゲットを用い、DCマグネトロンスパッタ法により20～50℃でAr雰囲気下、真空到達度 1.0×10^{-7} Torr以下の条件で約1000ÅのTb-Fe-Coからなる記録膜層を成膜し、次に前記と同様の方法でこの記録膜とにさらに約1000ÅのSi-Ni-N保護膜層を成膜して光記録媒体を得た。この光記録媒体を85℃、相対湿

DC反応性スパッタリングを行った以外は、それぞれ実施例1～3と同様にして基板上に保護層を得ると共に、光記録媒体を得た。

保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。また、光記録媒体における記録層にピンホール等は観察されなかった。

比較例1

Siターゲットを単独でカソードとして用いた以外は、実施例1と同様にして基板上に保護層を得ると共に、光記録媒体を得た。

この保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。また、光記録媒体における記録層を観察したところ、ピンホール等が観察された。

比較例2

Siターゲット上にMoチップを並べた複合ターゲットをカソードとして用いた以外は、実施例1と同様にして基板上に保護層を得ると共に、光記録媒体を得た。

保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。また、光記録媒体における記録層を観察した

度85RHで1000時間放置した後の記録膜の状態を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

実施例2

SiとPtの合金ターゲット（Pt 10原子%）をカソードとして用いた以外は、実施例1と同様にして基板上に保護層を得ると共に、光記録媒体を得た。

保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。また、光記録媒体における記録層にピンホール等は観察されなかった。

実施例3

SiとPdの合金ターゲット（Pd 10原子%）をカソードとして用いた以外は、実施例1と同様にして基板上に保護層を得ると共に、光記録媒体を得た。

保護層の膜割れについての試験結果を表1に示す。また、光記録媒体における記録層にピンホール等は観察されなかった。

実施例4～6

ところ、ピンホール等が観察された。

表 1

	保護層（エンハンス層）		記録膜状態
	屈折率 n	膜割れ	
実施例1	2.2	○	ピンホール発生なし
実施例2	2.2	○	"
実施例3	2.2	○	"
実施例4	2.2	○	"
実施例5	2.2	○	"
実施例6	2.2	○	"
比較例1	1.9	○	"
比較例2	2.2	×	ピンホール発生

注）「膜割れ」の欄で○は、これらが観察されなかったことを示し、×は観察されたことを示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の断面図、第2図は本発明の他の実施例に係る光記録媒体の断面図である。

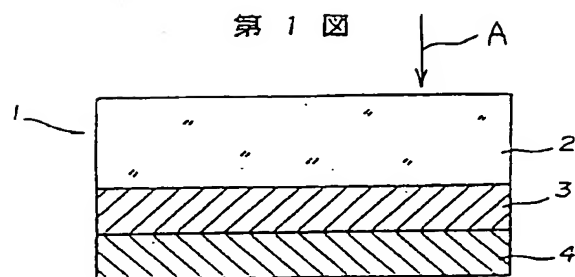
1 … 光記録媒体

2 … 基板

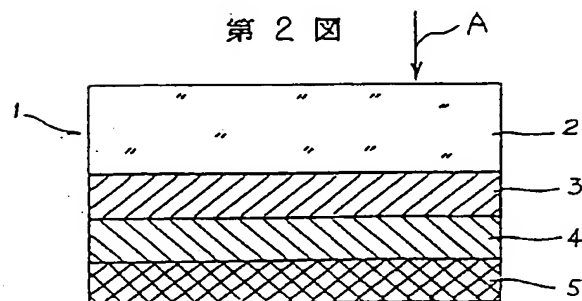
3 … 保護層

4 … 記録層

第1図



第2図



代理人 弁理士 鈴木 俊一郎